



**TURUN AMMATTIKORKEAKOULU
ÅBO YRKESHÖGSKOLA**

Opinnäytetyö

**BENSIINIEN HAPPIYHDISTEIDEN
MÄÄRITYS
KAASUKROMATOGRAFISESTI**

Essi Lindström

Laboratorioala

2009

| | |
|--|---|
| Laboratorioala | |
| Tekijä: Essi Lindström | |
| Työn nimi: Bensiinien happiyhdisteiden määrittäminen kaasukromatografisesti | |
| Ohjaaja: Jaana Laaksonen Neste Oil Oyj | Valvoja: Jouko Vihanto, Turun AMK |
| Opinnäytetyön valmistumisajankohta: Joulukuu 2009 | Sivumäärä: 30 |
| <p>Opinnäytetyössä otettiin käyttöön uusi kaasukromatografi happiyhdisteiden määrittämiseksi Neste Oilin Naantalin jalostamolla. Laboratorio toimii jalostamon laadunvalvontalaboratoriona.</p> <p>Työn tarkoituksena oli käyttöönottaa uusi laite, jolla pystytään määrittämään raskaita C8-eettereitä. Nämä THxEE-yhdisteet kuuluvat bioyhdisteisiin, jotka ovat yritykselle taloudellisesti tärkeitä valtion subvention riippuessa bensiinin ympäristöystävällisyydestä.</p> <p>Käyttöön ottamalla kaasukromatografilla määritetään happiyhdisteitä. Määrittäminen tehdään tavallisella analyyttisellä laitteella, johon on asennettu erityinen reaktori. Yhdisteet pilkkaetaan ensin reaktorin mikrokrakkausreaktorissa. Hajotuksen ja pilkkomisen jälkeen näyte kulkeutuu reaktorin seuraavaan kohtaan, jossa hiilimonoksidista syntyy metaania. Detektori tunnistaa syntyneen metaanin, jonka signaali on verrannollinen hajotetun yhdisteen hapen pitoisuuteen.</p> <p>Kaasukromatografian käyttöönotto onnistui ennalta suunnitellussa ajassa. Erilaisia testejä saatiin tehtyä riittävästi ja niiden avulla pystyttiin toteamaan, että analyyttinen laite antaa oikeita ja toistettavia tuloksia.</p> <p>Tekemieni testien perusteella päädyttiin käyttämään sisäisen standardin menetelmää, koska se antoi oikeita ja toistettavia tuloksia. Sisäisenä standardina päädyttiin käyttämään 1-propanolia.</p> | |
| Hakusanat: GC, O-FID | |
| Säilytyspaikka: Turun ammattikorkeakoulun kirjasto, Lemminkäisenkatu | |

| | |
|---|--|
| Laboratory Technology | |
| Author: Essi Lindström | |
| Title: Determination of oxygenates in gasoline by gas chromatography | |
| Instructor: Jaana Laaksonen, Laboratory Worker Neste Oil Inc. | Supervisor: Jouko Vihanto, Principal Lecturer Turku University of Applied Sciences |
| Date: December 2009 | Total number of pages: 30 |
| <p>This thesis was commissioned by Neste Oil Inc., Naantali Oil Refinery. The Oil Refinery is located in Naantali and the new central laboratory serves mainly as a quality control laboratory. The thesis deals with the commissioning and testing of a new gas chromatograph to analyze oxygenates.</p> <p>The objective of the thesis project was to commission a new gas chromatograph capable of analyzing heavy C8 ethers. These THxEE compounds are biocomponents and important because the more biocomponents the fuel contains, the more money the refinery makes and the more profitable the process and the refinery are.</p> <p>The laboratory was the gas chromatograph to analyze oxygenates. The analysis is performed by normal gas chromatography with a special reactor connected. An independent power source heats the reactor. The reactor has to be heated enough to prevent hydrocarbons from going through it. If the hydrocarbons traverse the reactor, it produces unknown peaks in the GC, which is unacceptable.</p> <p>The commissioning of the gas chromatograph succeeded in time. The analyzer gave repeatability and correct values which were verified with a different test. In the laboratory, it was decided to apply the internal standard, in this case 1-propanol. Conclusions come from the different tests.</p> | |
| Keywords: GC, O-FID | |
| Deposit at: Library of Turku University of Applied Sciences | |

SISÄLTÖ

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

LYHENTEET

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | JOHDANTO | 8 |
| 2 | O- FID KAASUKROMATOGRAFI | 10 |
| 2.1 | Injektori | 10 |
| 2.2 | Kantajakaasu | 11 |
| 2.3 | Kolonni | 11 |
| 2.4 | Reaktori | 12 |
| 2.5 | Detektori | 13 |
| 2.6 | Lämpötilaohjelma | 14 |
| 3 | TYÖNSUORITUS | 15 |
| 3.1 | Asennus ja virtalähde | 15 |
| 3.2 | Toistettavuus ulkoisen standardin menetelmällä | 16 |
| 3.3 | Toistettavuus sisäisen standardin menetelmällä | 16 |
| 3.4 | Porvoossa analysoidut näytteet | 17 |
| 3.5 | Menetelmien ja laitteiden vertailu | 17 |
| 3.6 | Punnituksen vaikutus tuloksiin | 17 |
| 4 | TULOSTEN TARKASTELU | 19 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 4.1 | Asennus ja virtalähde | 19 |
| 4.2 | Toistettavuus ulkoisen standardin menetelmällä | 19 |
| 4.3 | Toistettavuus sisäisen standardin menetelmällä | 20 |
| 4.4 | Porvoossa analysoidut näytteet | 22 |
| 4.5 | Menetelmien ja laitteiden vertailu | 25 |
| 4.6 | Punnitukset | 26 |
| 5 | VIRHELÄHTEET LAITTEESSA JA MENETELMÄSSÄ | 28 |
| 6 | YTEENVETO | 29 |
| | LÄHTEET | 30 |
| | LIITTEET | |
| | Liite 1: Virtalähdetestin kromatogrammi 1 | |
| | Liite 2: Virtalähdetestin kromatogrammi 2 | |
| | Liite 3: Virtalähdetestin kromatogrammi 3 | |
| | Liite 4: Virtalähdetestin kromatogrammi 4 | |
| | TAULUKOT | |
| | Taulukko 1: Lämpötilaohjelma | 14 |
| | Taulukko 2: Systeemin toistettavuuden tilastollinen tarkastelu | 21 |
| | Taulukko 3: Menetelmän toistettavuuden tilastollinen tarkastelu | 22 |
| | Taulukko 4: THxEE:n pitoisuuksien eroavaisuus | 23 |
| | Taulukko 5: THxEE:n pitoisuudet vastekertoimen muuttamisen jälkeen | 24 |
| | KUVIOT | |
| | Kuvio 1: Kaasukromatografi (O-FID): Agilent Technologies 7890A GC system | |
| | Syöttölaite: Agilent Technologies 7683B Series Injector | 9 |
| | Kuvio 2: Näytteen kulku kaasugromatografissa ⁴ | 10 |

| | |
|---|----|
| Kuvio 3: Uunin sisällä oleva kolonni, 60 m, 250 μ m, 1 μ m, HP-1 | 11 |
| Kuvio 4: Reaktori ja detektori | 12 |
| Kuvio 5: Erillinen virtalähde, ylhäältäpäin kuvattuna | 15 |
| Kuvio 6: Gasoline K:n toistettavuus | 20 |
| Kuvio 7: Systeemin toistettavuus | 20 |
| Kuvio 8: Menetelmän toistettavuus | 21 |
| Kuvio 9: Näytteen 1 vertailu | 22 |
| Kuvio 10: Näytteen 2 vertailu | 23 |
| Kuvio 11: Näytteen 3 vertailu | 23 |
| Kuvio 12: THxEE:n pitoisuudet ennen vastekertoimen muuttamista ja sen jälkeen | 24 |
| Kuvio 13: Menetelmien ja laitteiden vertailu näytteellä X | 25 |
| Kuvio 14: Menetelmien ja laitteiden vertailu näytteellä Y | 26 |
| Kuvio 15: Punnitusten 30 g, 40 g ja 50 g toistettavuus | 27 |

LYHENTEET

ETBE: etyyli-*tert*-butyylietteri $C_6H_{14}O$

THxEE: *tert*-heksyylietyylieetteri (*tert*-Hexyl Ethyl Ether) $C_8H_{18}O$,
ei ole yksi komponentti vaan koostuu monista C8-eettereistä

TAAE: *tert*-amyylietyylieetteri $C_7H_{16}O$

O-FID: happiyhdisteille tarkoitettu liekki-ionisaatiodetektor

ESTD: ulkoinen standardi

ISTD: sisäinen standardi

EN 1601- 1997: menetelmäohje O-FID kaasukromatografille

1 JOHDANTO

Nykyisin kaiken pitää olla ympäristöystävällistä, niin myös bensiinin. Neste Oilin Naantalin jalostamo valmistaa polttoaineita ja laboratorio toimii laadunvarmistuslaboratoriona. Laboratoriossa analysoidaan bensiinistä muun muassa happiyhdisteitä. Nämä bioyhdisteet ovat tärkeitä, koska niitä määrittää lainsäädäntö. Laki määrää, kuinka paljon näitä tärkeitä bioyhdisteitä bensiinin tulee sisältää. 4 % polttoaineiden energiasisällöstä tulee olla lain mukaan biokomponentteja. Tätä velvoitetta bensiinissä täytetään eettereillä. Biokomponentit tuovat myös verohelpotusta, joten pienetkin biopitoisuudet ovat tärkeitä.

Eräs bensiinistä määritettävä bioyhdiste on THxEE. Kyseistä näytekomponenttia ei pystytty analysoimaan Naantalin jalostamon kaasukromatografeilla, joten laboratorioon piti hankkia sitä varten uusi laite. Sain tehtäväkseni ottaa tämän kyseisen laitteen käyttöön ja varmistaa, että se antaa luotettavia ja toistettavia tuloksia.

Uusi kaasukromatografi erosi ulkoisesti toisista analysaattoreista ainoastaan erillisen virtalähteensä puolesta, mutta sisäisesti laite erosi paljonkin muista. Laitteeseen on asennettu erityinen reaktori, joka päästää lävitsensä vain happea sisältävät yhdisteet. Reaktori saa tarvitsemansa lämmön ulkoisesta virtalähteestä.

Tavoitteena oli ottaa laite käyttöön laite-edustajan kanssa ja testata, että laite toimii halutulla tavalla. Laitteen asentaja neuvoi, miten laitetta käytetään ja yhdessä teimme muutamia analyysejä, joilla testasimme laitteen toimintaa.

Menetelmät kaasugromatografiajoihin olivat jo valmiina ja niitä oli kolme kappaletta, ulkoisen standardin ja sisäisen standardin käyttöön sekä standby-toiminnolle. Menetelmät oli tehty valmiiksi Hollannissa, missä laite on valmistettu jalostamon toiveiden mukaan. Minun tehtäväni oli testata miten ne käytännössä toimivat.

Laitteen nimi O-FID viittaa siihen mitä laitteella määritetään. Kaasukromatografilla mitataan näytteen sisältävien happiyhdisteiden eli oksygenaattien määrää. Määritettäviä happiyhdisteitä ovat alkoholit ja eetterit.

Oksygenaattien lisääminen bensiiniin vähentää pakokaasujen hiilimonoksidipitoisuutta. Palaminen tapahtuu täydellisemmin, kun palamistapahtumaan on käytettävissä ilman sisältämän hapen lisäksi oksygenaattien sisältämä happi. Happipitoisten yhdisteiden lisääminen bensiiniin vähentää myös pakokaasujen hiilivetypäästöjä.⁶

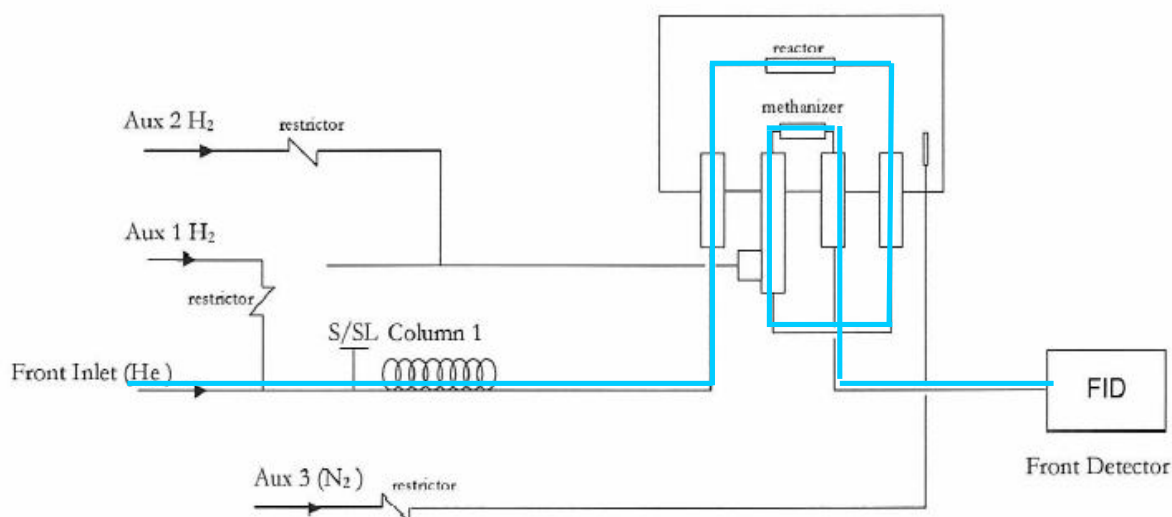


*Kuvio 1: Kaasukromatografi (O-FID): Agilent Technologies 7890A GC system
Syöttölaite: Agilent Technologies 7683B Series Injector*

Kuviossa 1 on kuva käyttämästäni kaasukromatografista. Kuvassa näkyy myös erillinen virtalähde, joka lämmittää reaktoria sekä varsinainen kaasukromatografi.

2 O- FID KAASUKROMATOGRAFI

Kuvioon 2 on merkitty sinisellä, miten näyte kulkee kaasukromatografissa. Analyysi alkaa, kun näyte injektoidaan septumin läpi injektioporttiin (Front Inlet), missä näyte höyrystyy. Höyrystynyt näyte jatkaa kulkuaan kolonnin (Column) läpi kantajakaasun avulla. Kolonnista matka jatkuu analysaattorin erityiseen reaktoriin, joka koostuu kahdesta osasta, mikrokrakkausreaktorista (reactor) ja reaktorista, jossa muodostuu metaania (methanizer). Reaktorista näyte kulkeutuu detektorille (Front Detector), josta tieto päätyy tietokoneeseen.



Kuvio 2: Näytteen kulku kaasugromatografissa⁴

2.1 Injektori

Nestemäinen, helposti höyrystyvä näyte injektoidaan mikrolitraruiskulla septumin läpi injektioporttiin. Portin lämpötila on korkeampi kuin näyteseoksen komponenttien kiehumispisteet, jotta näyteseos saadaan höyrystymään nopeasti. Höyrystynyt näyte kulkeutuu kantajakaasun mukana kolonniin.⁵

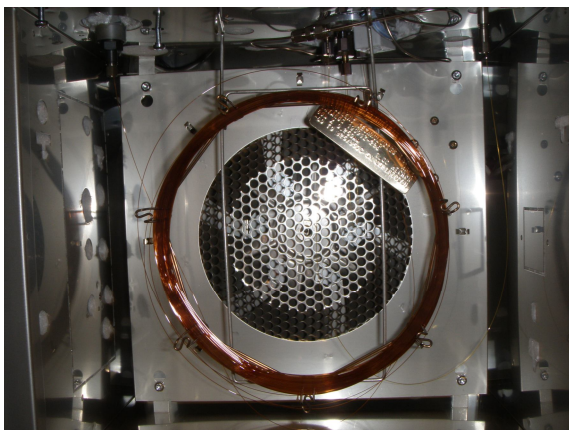
2.2 Kantajakaasu

Kantajakaasuna käytetään heliumia (He), jonka joukkoon on lisätty vähän vetyä. Kaasut kuljettavat näytettä analysaattorissa. Heliumin sijasta kantajakaasuna voitaisiin käyttää myös typpeä. Vetyä ei voida käyttää pelkästään kantajakaasuna, koska se häiritsisi liikaa laitteen toimintaa, erityisesti herkkää mikrokrakkausreaktoria.²

Laitteen spesifisyyden kannalta on tärkeää minimoida hapen määrä kantajakaasussa. Laitteessa oleva mikrokrakkausreaktori toimii myös hapen ja veden suodattimena.²

2.3 Kolonni

Kolonni on laitteen osa, jossa näytekomponentit eroavat toisistaan. Kuviossa 3 on kuva kolonnista, joka on paikallaan uunissa. Kuvasta nähdään, miten kolonni on uunin sisälle laitettu kerälle, niin ettei se kosketa uunin seiniä. Muodoltaan kolonni on pitkä ja hyvin pieniläpimittainen. Kolonnin täytyy olla pitkä, jotta erotus ehtii siinä tapahtumaan. Erotus puolestaan perustuu komponenttien jakautumiseen kaasufaasin ja kolonnin sisäseinällä olevan nestefaasin kesken.⁵



Kuvio 3: Uunin sisällä oleva kolonni, 60 m, 250 μ m, 1 μ m, HP-1

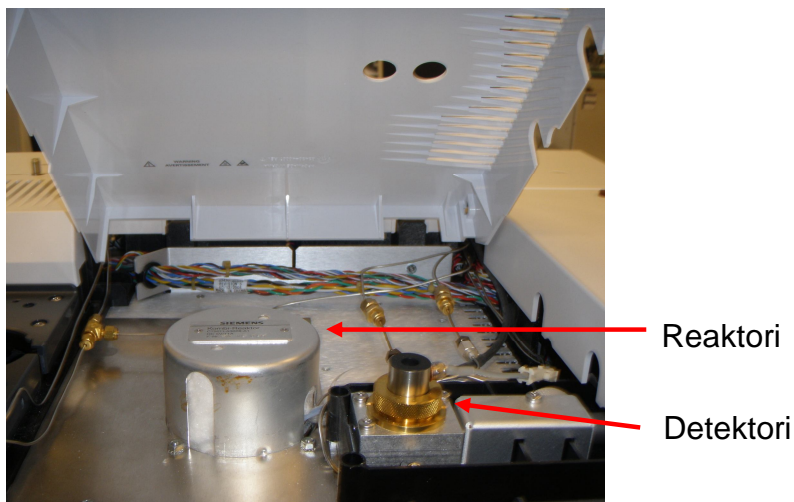
Kolonni sijaitsee uunissa, jonka lämpötilaa voidaan vaihdella näytteen ja kolonnin mukaan. Kolonnista ensimmäisenä ulos tuleville yhdisteille riittää pienempi lämpötila. Jotta suuremmat näytekomponentit saadaan ulos kolonnista kohtuullisessa ajassa, on

syytä käyttää lämpötilaohjelmaa. Lämpötilaohjelmalla voidaan nostaa uunin lämpötilaa tarvittava määrä halutussa ajassa. Näin saadaan ajoaika pienemmäksi.⁵

Mitä kuumempia uuni ja kolonni ovat, sitä nopeammin näyte tulee ulos kolonnista. Aluksi uunin pitää olla viileämpi, jotta pienimmät näytekomponentit ehtivät eroamaan toisistaan. Uunia ei saa laittaa liian kuumaksi, koska kolonni kestää lämpöä vain tiettyyn rajaan asti. Tämä lämpötilamaksimi on erilainen kaikille kolonneille ja se on ilmoitettu kolonnin pakkauksessa.⁵

2.4 Reaktori

Laitteen tärkein osa, reaktori, on kuviossa 4. Kuvioon on merkitty reaktori ja etummainen detektori. Toista (takimmaista) detektoria ei ole asennettu laitteeseen, koska sille ei ole tarvetta.



Kuvio 4: Reaktori ja detektori

Kolonnista erottuneet näytekomponentit kulkeutuvat reaktoriin, joka koostuu kahdesta osasta, mikrokrakkausreaktorista ja reaktorista, jossa syntyy metaania. Aluksi näyte kulkeutuu mikrokrakkausreaktoriin, jossa oksygenaattit erotetaan hiilestä ja vedystä. Erotus tapahtuu kuumentetussa reaktorissa, jonka lämpötila on noin 1300 °C. Lämpötilaa säädellään erillisellä virtalähteellä. Yhdestä oksygenaattiatomista syntyy

yksi molekyyli hiilimonoksidia (CO). Hiilidioksidin (CO₂) syntyminen tässä lämpötilassa on olematon.^{1,3}

Orgaanisten yhdisteiden hajoamisen yhteydessä syntyy ylimäärin hiiltä. Nämä jäännökset varastoituvat reaktoriin niin sanotuksi hiilivarastoksi. Tästä voi aiheutua hiilimonoksidin muodostumista reaktorissa epäorgaanisista yhdisteistä kuten ilmasta ja vedestä sekä hiilidioksidista. Tämän takia laitteessa voidaan käyttää vain puhdasta kantajakaasua ja systeemin on oltava kokonaan tiivis.³

Hiilimonoksidista tehdään metaania hydrausreaktorissa. Metaani tunnistetaan liekki-ionisaatiodektektorissa (FID). Syntyneen metaanin (CH₄) signaali on verrannollinen hajotetun yhdisteen hapen pitoisuuteen.³

Hiilivaraston vapailla hiilillä on oleellinen osa reaktorin toiminnassa. Ne estävät hiilivetyjen läpikäymistä esimerkiksi poistamalla kosteuden ja hapen reaktorista. Tämän takia hiilivarastot pienentyvät. Hiiltä voidaan lisätä reaktoriin injektoimalla paljon hiiltä sisältävää näytettä. Näin tehdään myös, jos laite ei ole jatkuvassa käytössä. Hiilivetyjä injektoimalla saadaan reaktori taas toimimaan kunnolla.³

Suojakaasu auttaa maksimoimaan reaktorin elinikää. Suojakaasuna voidaan käyttää typpeä tai argonia. Heliumin korkea lämmönjohtokyky vaikuttaa haitallisesti reaktorin toimintaan, joten sitä ei voida käyttää.³

2.5 Detektori

Laitteessa käytetään happi- liekki-ionisaatiodektektoria (O-FID, kuvio 4). FID-detektorissa yhdisteet poltetaan vety-ilma liekissä. Liekissä syntyneet ionit aiheuttavat muutoksen kaasun sähkönjohtokyvyssä, joka mitataan. Detektori havaitsee reaktorissa syntyneen metaanin, jonka määrä on verrannollinen hajotetun yhdisteen hapen pitoisuuteen.. Detektorilla saatuja tuloksia käsitellään tietokoneohjelman avulla. Ohjelman avulla pystytään tarkastelemaan tuloksia sekä muokkaamaan käytettävää menetelmää.^{3,5}

2.6 Lämpötilaohjelma

Bensiini sisältää keveiden eettereiden lisäksi raskaampia eettereitä, joissa on kahdeksan hiiltä. Näiden C8-eettereiden retentioaika on hyvin pitkä. Lämpötilaohjelmalla voidaan nostaa lämpötilaa haluttu määrä tietyssä ajassa, jolloin ajoaika lyhenee. Tällä tavalla saadaan keveimmät komponentit ulos kolonnista pienemmässä lämpötilassa ja raskaammat eetterit korkeammassa lämpötilassa. Taulukossa 1 on esitelty käyttämäni ohjelman lämpötilaohjelma.⁵

Taulukko 1: Lämpötilaohjelma

| | Rate °C /min | Value °C | Hold Time min | Run Time min |
|-----------|-----------------|-------------|------------------|-----------------|
| (Initial) | | 50 | 5 | 5 |
| Ramp 1 | 2,5 | 137,5 | 0 | 40 |
| Ramp 2 | 25 | 200 | 4,5 | 47 |

3 TYÖNSUORITUS

3.1 Asennus ja virtalähde

Aloitin työni tutustumalla laitteeseen sekä seuraamalla hollantilaisen asentajan laiteasennusta. Asentaja laittoi analysaattorin osat paikoilleen ja neuvoi, miten laitetta käytetään. Teimme yhdessä muutamia testiajoja, joiden ansiosta näimme, toimiiko kaasukromatografi oikein ja kunnolla.

Kaasukromatografiin oli lisätty erillinen, manuaalisesti käytettävä virtalähde. Kuviossa 5 on esitetty reaktorin lämpölähteenä toimiva virtalähde.



Kuvio 5: Erillinen virtalähde, ylhäältäpäin kuvattuna

Ensimmäisenä testasin, mikä virran tulee olla, jotta hiilivedyt eivät pääse läpi reaktorista. Testi tehtiin näytteellä, jossa ei ollut lainkaan oksygenaatteja. Mikäli näytteestä syntyi piikki, se oli osoitus siitä, että reaktorin lämpötila oli liian alhainen. Alhaisen lämpötilan takia hiilivedyt pääsivät reaktorin läpi ja näin saivat aikaan signaalin detektorilla. Virtalähteen antama virta tuli kuitenkin pitää mahdollisimman

alhaalla, jottei reaktori kuluisi liian nopeasti. Reaktori on nimittäin laitteen kuluvin ja kallein osa ja sen vaihtaminen on myös haastavaa.

3.2 Toistettavuus ulkoisen standardin menetelmällä

Testasin sertifioidun Gasoline K -näytteen toistettavuutta ulkoisen standardin menetelmällä. Näyte synnyttää yhden piikin, jonka avulla on helppo tutkia menetelmän toistettavuutta. Injektoin näytteen 10 kertaa ja sen jälkeen laskin tuloksista keskiarvon, keskihajonnan sekä suhteellisen keskihajonnan. Saatuja tuloksia verrattiin myös näytteen oikeaan tulokseen.

3.3 Toistettavuus sisäisen standardin menetelmällä

Sisäisen standardin menetelmän toistettavuutta testasin systeemin toistettavuudella ja menetelmän toistettavuudella. Sisäisenä standardina käytin 1-propanolia. Näytteemme ei sisällä tätä reagenssia, joten se sopii tarkoitukseensa hyvin.

1-propanoli on alkoholi ja sisältää happea, joten se pystytään analysoimaan O-FID kaasukromatografilla. Mietimme, mitä muita reagensseja voisimme käyttää sisäisenä standardina, koska 1-propanolin saaminen oli ensin hankalaa. Testasin 2-propanolia ja 1-butanolia, mutta ne eivät olleet yhtä hyviä kuin 1-propanoli, koska niitä esiintyy toisinaan näytteissä.

Systeemin toistettavuus testattiin injektoimalla sama näyte 10 kertaa. Tuloksista laskettiin keskiarvo, keskihajonta ja suhteellinen keskihajonta. Tuloksista laskettiin myös pienimmän ja suurimman pitoisuuden eroavaisuus ja verrattiin eroa menetelmäohjeen antamaan toistettavuuteen.

Menetelmän toistettavuus testattiin punnitsemalla 10 kertaa tietty määrä 1-propanolia ja näytettä. Jokainen näyte injektoitiin kaksi kertaa ja rinnakkaisista tuloksista laskettiin keskiarvo. Näytteiden keskiarvoista laskettiin keskiarvo, keskihajonta ja suhteellinen keskihajonta. Tuloksista laskettiin myös pienimmän ja suurimman pitoisuuden eroavaisuus sekä verrattiin eroa menetelmäohjeen antamaan toistettavuuteen.

3.4 Porvoossa analysoidut näytteet

Neste Oilin Porvoon jalostamolla on ollut O-FID käytössä jo useampia vuosia. Laitteella on aikaisemmin analysoitu näytteistä happikomponentteja ja tämän vuoden tammikuusta lähtien myös THxEE:tä. Tammikuusta lähtien myös Naantalin jalostamon näytteitä on lähetetty Porvooseen juuri THxEE:n takia. Tästä syystä halusin verrata Naantalin ja Porvoon tuloksia keskenään, jotta pystyin toteamaan, ovatko tulokset uusittavia keskenään.

Valmistin näytteet samalla tavalla kuin Porvoossa punnitsemalla tarkasti sisäistä standardia ja näytettä. Ajoin näytteet kaasokromatografilla käyttäen sisäisen standardin menetelmää. Jokaisesta näytteestä tein kaksi injektointia ja määritin yhteensä 30 eri näytettä sisäisen standardin menetelmällä. Tämän jälkeen vertasin saatuja tuloksia Porvoon tuloksiin.

3.5 Menetelmien ja laitteiden vertailu

Kun olin verrannut Naantalin O-FID:n tuloksia Porvoon O-FID:n tuloksiin, päätin verrata niitä vielä Naantalin O-FID ESTD:n ja toisen kaasukromatografian (M3, monivaiheinen kaasukromatografi Naantalin jalostamolla) tuloksiin. M3-kaasukromatografilla ei pystytäkään määrittämään THxEE:tä, mutta sillä saatiin määritettyä näytteen muut komponentit. Tämä johtuu siitä, että THxEE-komponentit ovat liian raskaita tämän laitteen sovelluksiin.

3.6 Punnituksen vaikutus tuloksiin

Bensiiniä eli näytettä punnitaan tarkasti noin 40 grammaa. Halusin testata, miten poikkeama tästä 40 grammasta vaikuttaa tulokseen. Päätin punnita näytettä tarkasti sekä noin 30 grammaa että 50 grammaa ja 1-propanolia saman verran kuin normaalisti. Ajoin

näytteet sisäisen standardin menetelmällä ja tarkastelin tuloksista niiden toistettavuutta normaaliin näytteen määrään, joka on 40 grammaa.

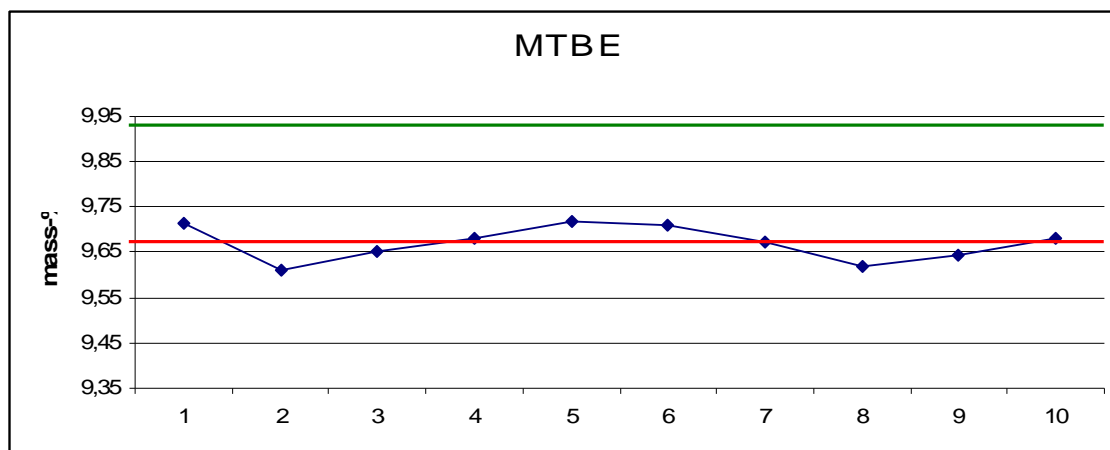
4 TULOSTEN TARKASTELU

4.1 Asennus ja virtalähde

Virtalähteen virran suuruudenmääritystestien avulla saimme selville, että virran tuli olla 10,7 A. Jos virta oli alle 10,7 A, virtalähde ei lämmittänyt reaktoria tarpeeksi ja hiilivedyt pääsivät reaktorin läpi. Tämä pystyttiin havaitsemaan kromatogrammiin syntyneen piikin avulla. Kun virtaa nostettiin 10,7 A:iin, niin virtalähde lämmitti reaktoria tarpeeksi, eikä piikkiä syntynyt. Liitteessä 1 ja 2 on esitetty virtalähdetestin tulokset.

4.2 Toistettavuus ulkoisen standardin menetelmällä

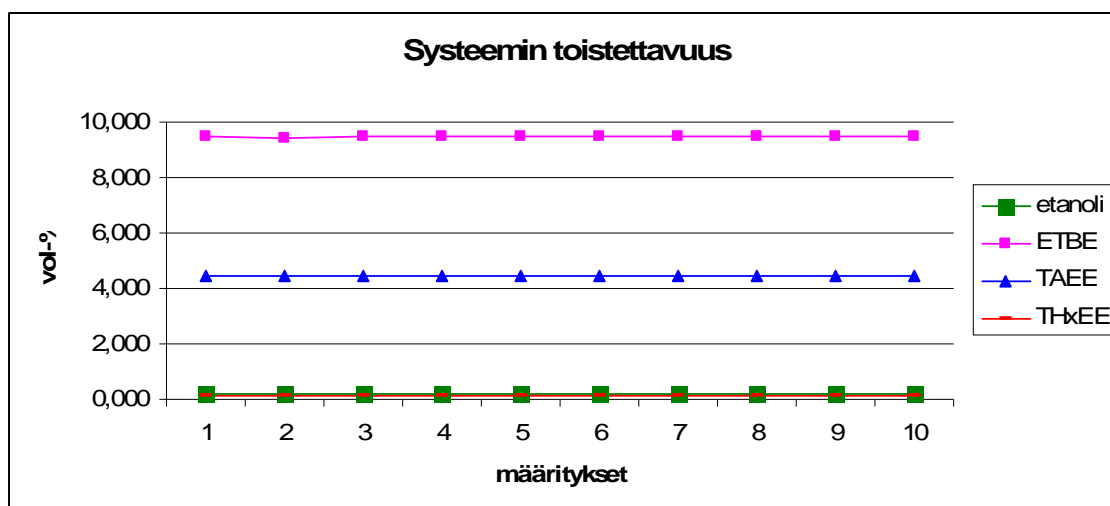
Gasoline K on kaupallinen standardi, josta on olemassa sertifikaatti. Se takaa, että näytteessä on tietty määrä tiedettyä komponenttia. Toistettavuustestin tulokset on esitetty kuviossa 6. Kuvioista nähdään, että menetelmä on toistettava, koska siniset määrittyspisteet poikkeavat toisistaan todella vähän, suhteellinen keskihajonnan ollessa 0,4 %. Punainen viiva puolestaan kuvaa määritysten keskiarvoa. Menetelmän antamat tulokset poikkeavat kuitenkin liikaa oikeasta tuloksesta (MTBE 9,93 m -%), joka on kuvattu taulukkoon vihreällä viivalla. Tämän takia emme voi käyttää ulkoisen standardin menetelmää.



Kuvio 6: Gasoline K:n toistettavuus

4.3 Toistettavuus sisäisen standardin menetelmällä

Systeemin toistettavuuden tulokset on esitetty kuviossa 7 ja taulukossa 2. Kuviossa 7 on kaasukromatografilla saadut tulokset ja taulukossa 2 on tuloksien keskiarvo (\bar{x}), keskihajonta (s) ja suhteellinen keskihajonta ($\text{rsd } \%$). Taulukkoon 2 on merkitty jokaisen komponentin minimin ja maksimin eroavaisuus (ero) ja sarakkeeseen r on laitettu toistettavuuden raja-arvo. Raja-arvo on määritetty menetelmäohjeessa EN 1601-1997.



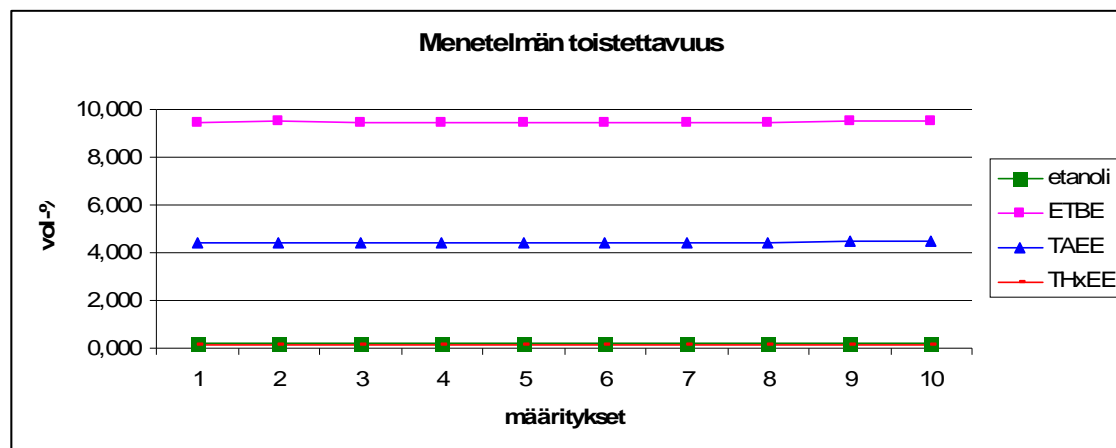
Kuvio 7: Systeemin toistettavuus

Taulukko 2: Systeemin toistettavuuden tilastollinen tarkastelu

| | x | s | rsd % | ero, r | r (taulukko) |
|---------|------|------|-------|--------|-----------------|
| etanoli | 0,20 | 0,00 | 0,43 | 0,00 | 0,05 |
| ETBE | 9,47 | 0,02 | 0,17 | 0,05 | 0,20 |
| TAE | 4,44 | 0,01 | 0,20 | 0,01 | 0,10 |
| THxEE | 0,13 | 0,00 | 0,67 | 0,00 | 0,05 |

Kuvion 7 ja taulukon 2 tuloksista nähdään, että systeemi on toistettava. Jokaisen komponentin suhteellinen keskihajonta on alle 0,5 %, vaikka se saisi olla alle 2,0 %. Tulosten keskinäinen ero (pienimmän ja suurimman pitoisuuden) on myös pienempi, mitä menetelmä ohjeessa annetaan raja-arvona.

Menetelmän toistettavuuden tulokset on esitetty kuviossa 8 ja taulukossa 3. Kuviossa 8 on kaasukromatografilla saadut tulokset kymmenestä eri näytteestä ja taulukossa 3 on tuloksien keskiarvo (x), keskihajonta (s) ja suhteellinen keskihajonta (rsd %). Taulukkoon on merkitty jokaisen komponentin minimin ja maksimin eroavaisuus (ero) ja sarakkeeseen r on laitettu toistettavuuden raja-arvo. Raja-arvo on otettu menetelmäohjeesta samoin kuin systeemin toistettavuudessa.



Kuvio 8: Menetelmän toistettavuus

Taulukko 3: Menetelmän toistettavuuden tilastollinen tarkastelu

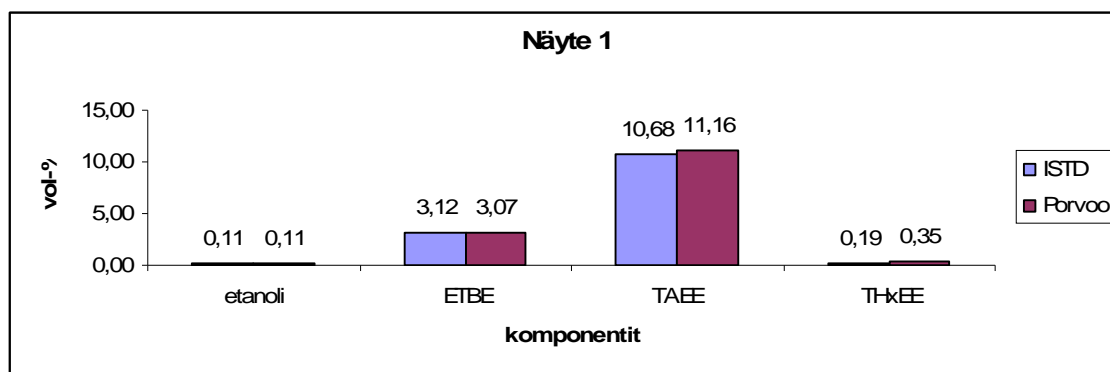
| | x | s | rsd-% | ero, r | r (taulukko) |
|---------|------|------|-------|--------|-----------------|
| etanoli | 0,20 | 0,00 | 0,34 | 0,00 | 0,05 |
| ETBE | 9,48 | 0,03 | 0,28 | 0,09 | 0,20 |
| TAE | 4,44 | 0,01 | 0,26 | 0,04 | 0,10 |
| THxEE | 0,13 | 0,00 | 0,29 | 0,00 | 0,05 |

Kuvion 8 ja taulukon 3 tuloksista nähdään, että menetelmä on toistettava. Jokaisen komponentin suhteellinen keskihajonta on alle 0,7 %, vaikka se saisi olla alle 2,0 %. Tulosten keskinäinen ero (pienimmän ja suurimman pitoisuuden) on myös pienempi, mitä menetelmä ohjeessa annetaan raja-arvona.

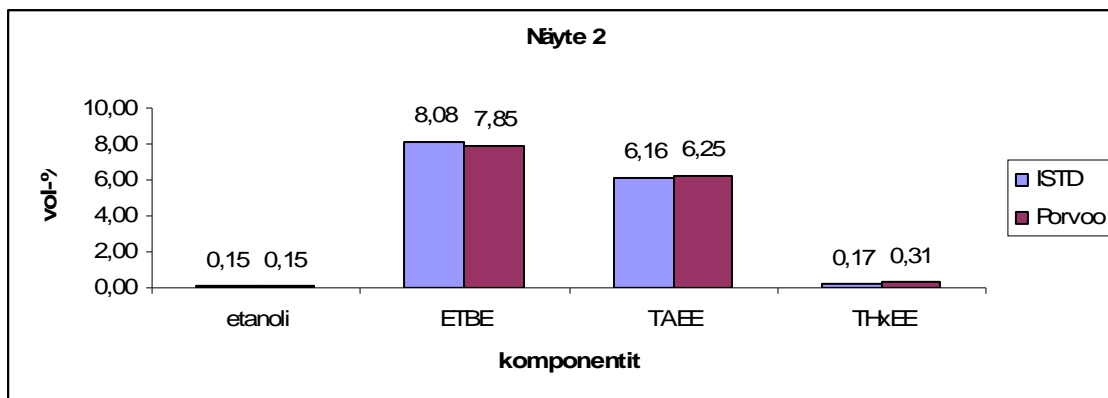
Menetelmän toistettavuuden tulokset ovat hieman huonompia kuin systeemin, mutta se on aivan normaalia. Menetelmän toistettavuudessa on tehty kymmenen eri näytettä punnituksista lähtien, kun taas systeemin toistettavuudessa on yksi näyte injektoitu kymmenen kertaa.

4.4 Porvoossa analysoidut näytteet

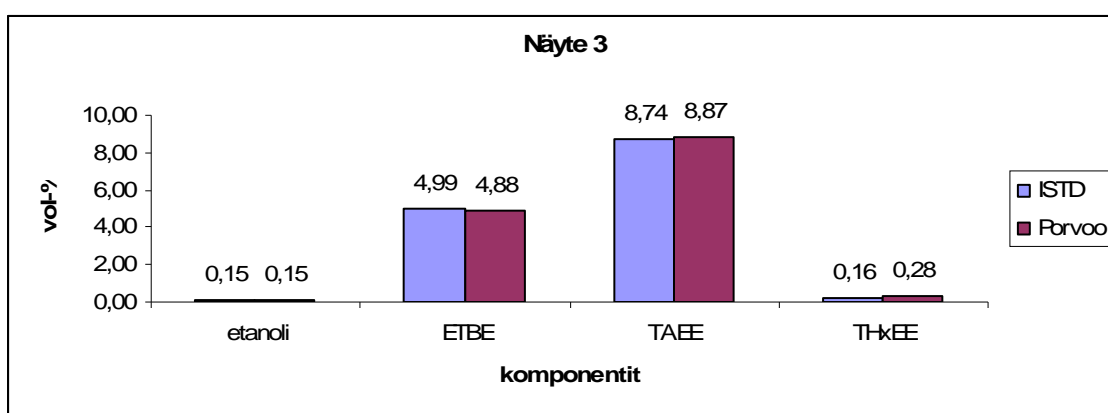
Kuvioissa 9, 10 ja 11 on esitetty bensiininäytteiden 1, 2 ja 3 O-FID analysaattoreilla Naantalissa (ISTD) ja Porvoossa (Porvoo) saadut tulokset. Tuloksista näemme, että Naantalissa saadaan ETBE:tä enemmän kuin Porvoossa, mutta Porvoossa saadaan yleensä TAE:tä ja THxEE:tä enemmän kuin Naantalissa. THxEE:n pitoisuuksista laskettiin menetelmäohjeen EN 1601-1997 mukaisesti eroavaisuus (ero) ja verrattiin sitä uusittavuuden (R) raja-arvoihin, kyseinen taulukko on esitetty seuraavalla sivulla.



Kuvio 9: Näytteen 1 vertailu



Kuvio 10: Näytteen 2 vertailu



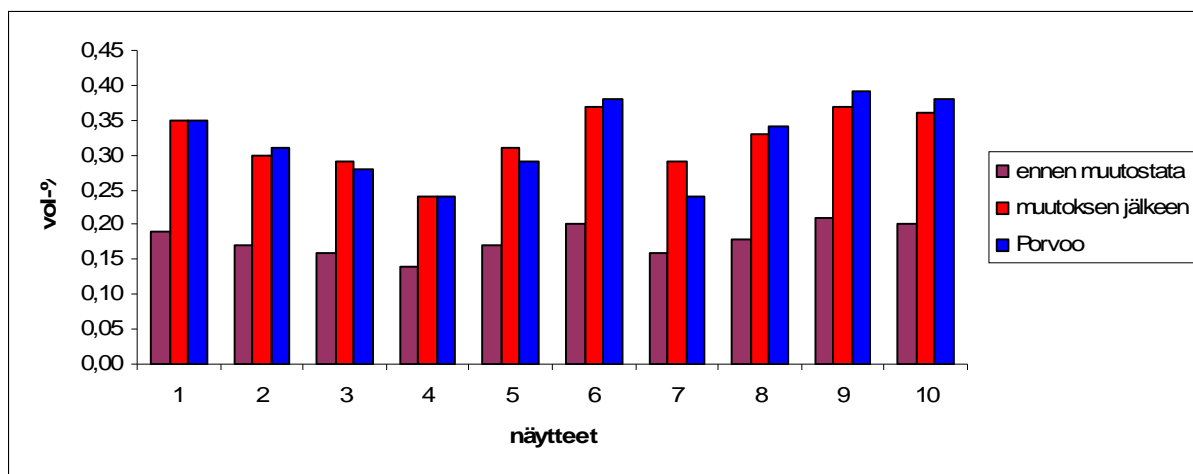
Kuvio 11: Näytteen 3 vertailu

Taulukko 4: THxEE:n pitoisuuksien eroavaisuus

| Näyte | ero | R |
|-------|------|------|
| 1 | 0,16 | 0,10 |
| 2 | 0,14 | 0,10 |
| 3 | 0,12 | 0,10 |

Koska THxEE:n tulokset eivät olleet hyväksyttävissä rajoissa uusittavuuden osalta, muutimme THxEE:n kalibrointitaulukossa olevaa vastekerrointa. Kerrointa muutettiin suuremmaksi sillä perusteella, että saisimme enemmän samankaltaisia tuloksia Porvoon kanssa THxEE:n suhteen. Meidän kalibrointiliuoksemme ei sisälle THxEE:tä, joten emme pysty kalibroimaan menetelmäämme tämän komponentin suhteen.

Porvoon laboratorio on verrannut omia tuloksiaan toisella menetelmällä saatuun THxEE tulokseen. He ovat määrittäneet THxEE:n pitoisuuksia kaasukromatografi-AED:lla. Laite mittaa happipitoisuuden bensiinistä kaasukromatografisesti atomiemiissidetektorilla. Porvoolla oli näyte ja siihen kuuluvat tulokset, joilla he pystyivät vertailemaan tuloksia ja tekemään tilastollisia päätelmiä, toisin kuin meillä. Tämä oli meille perustana vastekertoimen muuttamiseen. Kertoimen muuttamisen jälkeen saimme uusittavampia tuloksia, jotka on esitetty alla olevassa kuviossa 12. Kuviossa on yllä olevien kolmen näytteen lisäksi seitsemän muuta näytettä, jotta tuloksista pystyi tekemään johtopäätöksiä.



Kuvio 12: THxEE:n pitoisuudet ennen vastekertoimen muuttamista ja sen jälkeen

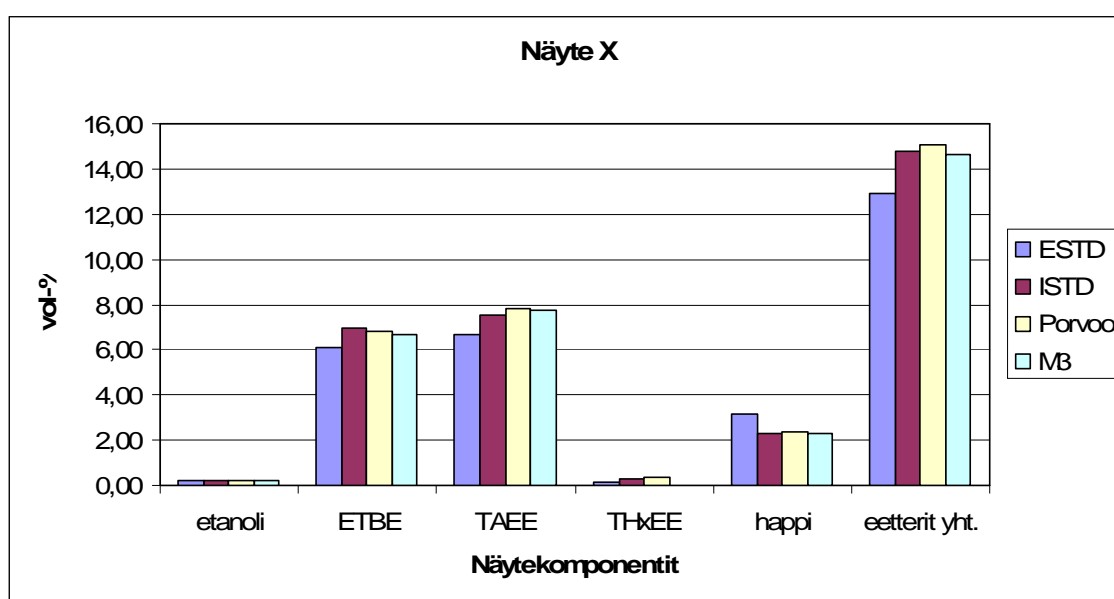
Taulukko 5: THxEE:n pitoisuudet vastekertoimen muuttamisen jälkeen

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| ero | 0,00 | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,02 | 0,01 | 0,05 | 0,01 | 0,02 | 0,02 |
| R | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 |

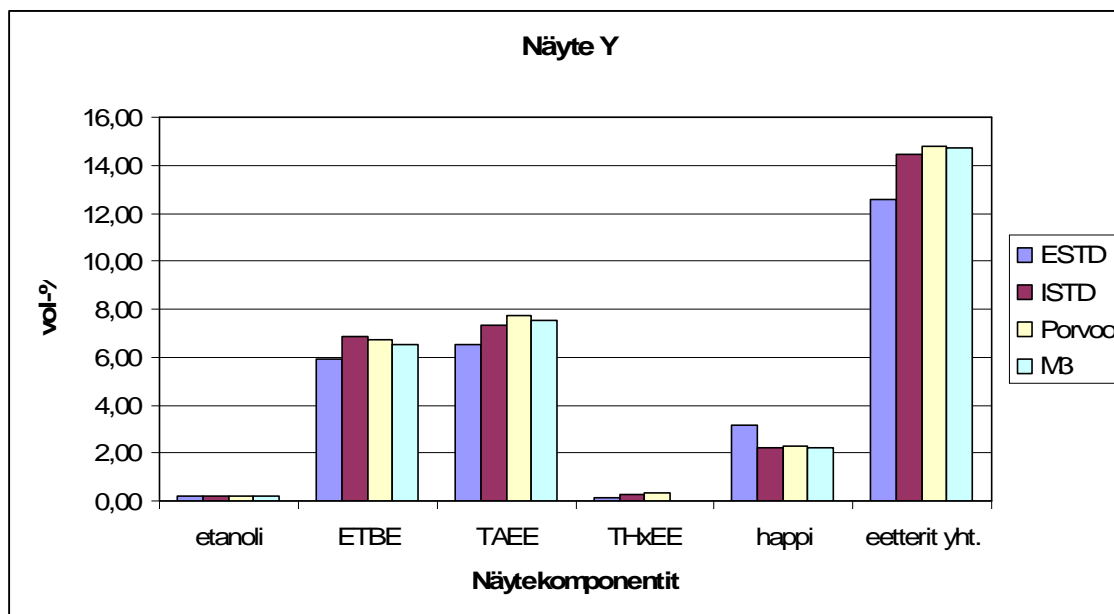
Kuviosta 12 nähdään, että vastekertoimen muuttamisen jälkeen saimme samankaltaisempia tuloksia Porvoon jalostamon kanssa. Tulokset ovat myös uusittavuuden rajoissa, mikä nähdään taulukosta 5. Rivi "ero" kuvaa Naantalin ja Porvoon määritysten uusittavuutta vastekertoimen muuttamisen jälkeen ja rivi "R" menetelmäohjeessa EN 1601-1997 suurinta annettua uusittavuutta.

4.5 Menetelmien ja laitteiden vertailu

Kuvioissa 13 ja 14 on esitetty näytteistä X ja Y saatuja tuloksia eri menetelmillä ja laitteilla. ESTD ja ISTD -tulokset on määritetty Naantalin jalostamolla O-FID-analysaattorilla, mutta eri menetelmillä, toinen sisäisen standardin (ISTD) ja toinen ulkoisen standardin (ESTD) menetelmällä. Sarakkeen ”Porvoo” tulokset on analysoitu Porvoon jalostamolla O-FID laitteella ja M3-tulokset on saatu Naantalissa erilaisella kaasukromatografilla, erilaisella menetelmällä.



Kuvio 13: Menetelmien ja laitteiden vertailu näytteellä X



Kuvio 14: Menetelmien ja laitteiden vertailu näytteellä Y

Tuloksista nähdään, että ulkoisen standardi menetelmän tulokset eroavat muista tuloksista eniten. Ero on huomattavan suuri, minkä takia emme voi käyttää sitä bensiinien määrittelyssä. Tämä tulos tukee jo aikaisemmin saatuja tuloksia ulkoisen standardi menetelmän käyttökelvottomuudesta. Eroavaisuus näkyy parhaiten kokonaiseetterien (eetterit yht.) kohdassa, jossa ero sisäisen standardin menetelmän tuloksiin on melkein 2 %, kun se saisi olla korkeintaan 1 %.

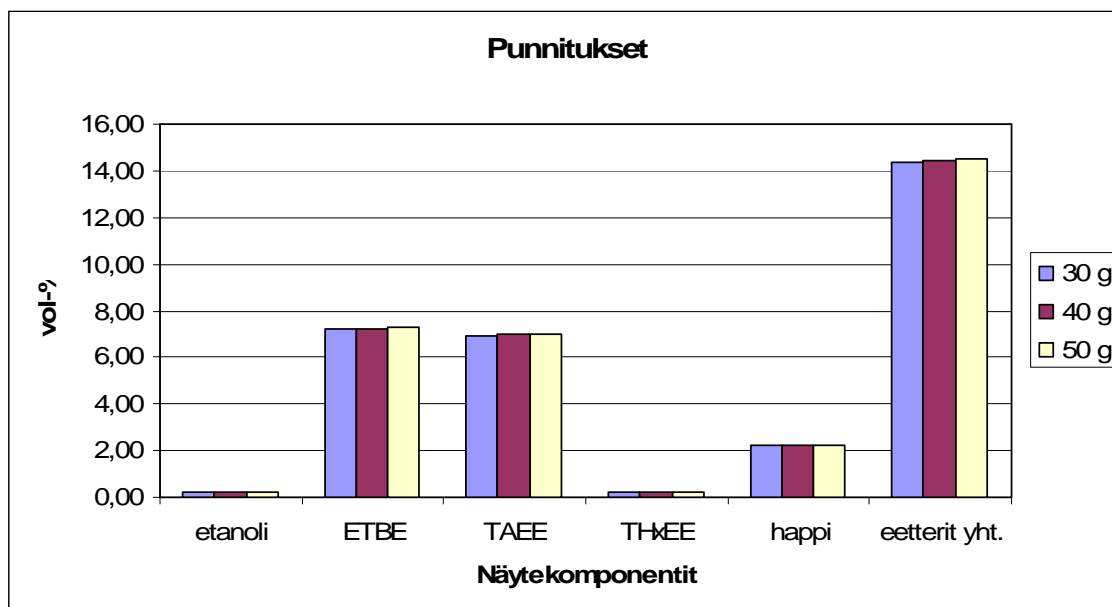
Naantalissa ISTD:n ja Porvoon tulokset ovat hyvin samanlaisia. Tuloksista nähdään, että Porvoossa saadaan hieman suurempia tuloksia kuin mitä me saamme Naantalissa, paitsi ETBE:n kohdalla.

M3-laitteen tulokset ovat hyvin samantapaisia kuin ISTD:n ja Porvoon, mutta sillä ei saada määritettyä THxEE-pitoisuutta. Kokonaiseetterit ovat myös samaa luokkaa, kun niihin lisätään vielä sisäisen standardin menetelmällä saatu THxEE-pitoisuus.

4.6 Punnitukset

Kuviossa 15 on esitetty punnitustestin tulokset, jossa näytettä on punnittu 30 g, 40 g ja 50 g. Kaaviosta nähdään, että tulokset ovat toistettavia, vaikka näytettä punnittaisiin

vain 30 g eli 10 g vähemmän kuin ohjeessa mainitaan tai vastaavasti 10 g enemmän eli yhteensä 50 g.



Kuvio 15: Punnitusten 30 g, 40 g ja 50 g toistettavuus

Kuviosta 15 nähdään siis, ettei näytteen määrällä ole oleellista merkitystä analyysin kannalta, kunhan käytetään sisäistä standardia ja kirjataan punnitustulokset.

5 VIRHELÄHTEET LAITTEESSA JA MENETELMÄSSÄ

Työtä suorittaessani eniten vaikeuksia tuotti herkkä virtalähde. Reaktori lämpiää virtalähteen ansiosta ja mikäli reaktori ei ole tarpeeksi lämmin, se päästää lävitsensä hiilivedyt. Hiilivedyt aiheuttavat virheitä tuloksissa, koska detektori ei pysty tunnistamaan oikeita piikkejä piikkiviidakosta. Piikkiviidakko kuvaa kromatogrammia hyvin, koska se on täynnä hiilivedyistä syntyneitä piikkejä. Liitteessä 3 on esitetty kromatogrammi, jossa hiilivedyt ovat tulleet reaktorin läpi. Liitteessä 4 on puolestaan esitetty normaali kromatogrammi, missä virtalähde on ollut tarpeeksi lämmin ja detektori on tunnistanut jokaisen komponentin.

Näyte valmistetaan punnitsemalla 1-propanolia ja bensiininäytettä. Bensiini on todella haihtuvaa, mikä vaikeuttaa tarkkaa punnitsemista. Mikäli näytteestä ei saada otettua ylös tarkkaa ja oikeaa punnitustulosta, se vaikuttaa tuloksiin.

Viimeisellä viikollani laitteeseen ilmeni ongelma. Olin laittanut mittausohjelman yöksi ajoon ja aamulla saavuttuani töihin ei edes ensimmäinen ajo ollut valmis. Pysäytin ajon ja tarkastelin, mikä voisi olla vikana. Huomasin, että injektointitilavuudeksi oli vaihtunut -0,1 µl. Injektointitilavuuden pitäisi olla 1,0 µl, mutta se oli muuttunut. Mietimme mistä tämä voisi johtua, emme kuitenkaan onnistuneet löytämään ratkaisua tähän ongelmaan, joten päätimme kysyä neuvoa laitevalmistajalta Hollannista. Siitä ei kuitenkaan ollut apua, sillä he eivät olleet koskaan aikaisemmin törmänneet vastaavaan.

Ongelma ei ole vielääkään ratkennut. Laitetta voi kuitenkin käyttää ihan normaalisti, sillä kun ajon lopettaa ja laittaa ajon uudelleen päälle, kaikki toimii ihan hyvin. Ongelma kuitenkin ilmenee silloin tällöin aivan odottamatta.

6 YHTEENVETO

Tarkoitukseni oli ottaa käyttöön uusi kaasugromatografi ja se onnistuikin ennalta suunnitellussa ajassa. Sain tehtyä tarpeeksi testejä, joilla pystyttiin toteamaan, että analysaattori antaa oikeita ja toistettavia tuloksia.

Virtalähteen osuus laitteen toiminnassa osoittautui todella tärkeäksi. Ellei virtalähde ollut tarpeeksi suurella teholla ja lämmittänyt reaktoria tarpeeksi, hiilivedyt pääsivät reaktorin lävitse. Tämä aiheutti piikkiviidakon kromatogrammissa, minkä johdosta detektori ei pystynyt tunnistamaan haluttuja piikkejä. Jotta hiilivedyt eivät pääse reaktorin lävitse, tulee virtalähteen virran olla 10,7 A, jolloin jännite nousee arvoon 5,0 V.

Tekemieni testien perusteella päädyttiin käyttämään sisäisen standardin menetelmää, koska se antoi oikeita ja toistettavia tuloksia. Ulkoisen standardin menetelmällä saatiin myös toistettavia tuloksia, mutta ne poikkesivat liikaa oikeista, ennestään tiedetyistä tuloksista. Sisäisenä standardina päädyttiin 1-propanoliin, jota jo Porvoossa käytettiin. 1-propanoli sopii menetelmäämme hyvin, koska sitä ei ole tuotteessa.

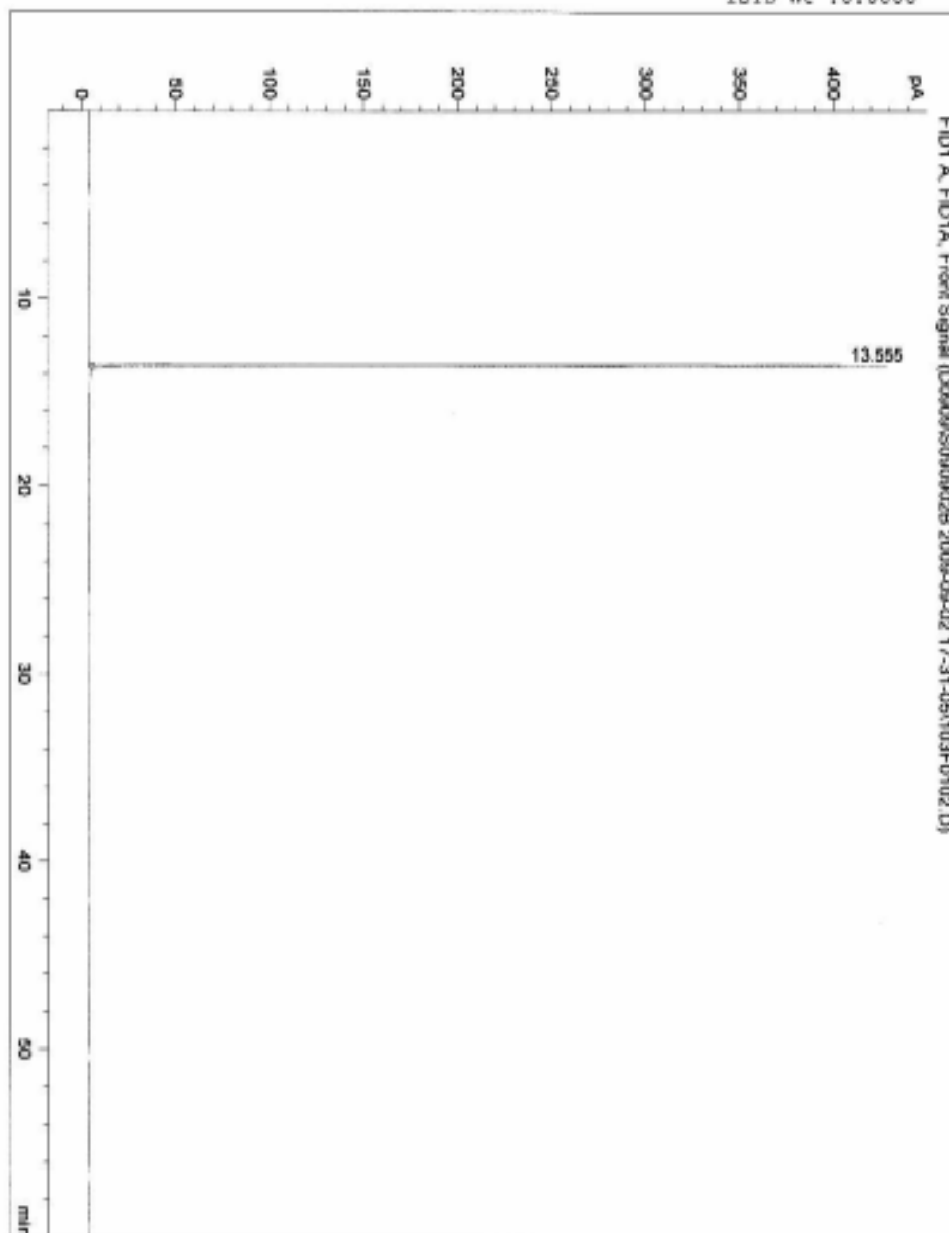
Opinnäytetyö sujui ajankäyttösuunnitelman mukaisesti. Varsinaisen käyttöönoton lisäksi kirjoitin laiteohjeen. Ohjeen avulla opetin muita työntekijöitä laitteen käytössä ja teimme yhdessä testiajoja.

LÄHTEET

1. Eija Virokannas, 2007, Menetelmäohje EN 1601-1997
2. Suomen standardisoimisliitto SFS, Standardi SFS-EN 1601, 1997
3. Siemens, O-FID, Order Nr. C79000-A3005-C215-1
4. AC Analytical Controls ®, Customized O-FID Gas Analyzed on Agilent 7890
5. Harris Daniel C., 2005, Exploring Chemical Analysis, 3rd edition
6. Kivi, Krause & Rihko, 1991, Kemia-Kemi, 4rd edition

Be95se, virtalähde 10,5A,
ei tarpeeksi lämmin → piikki

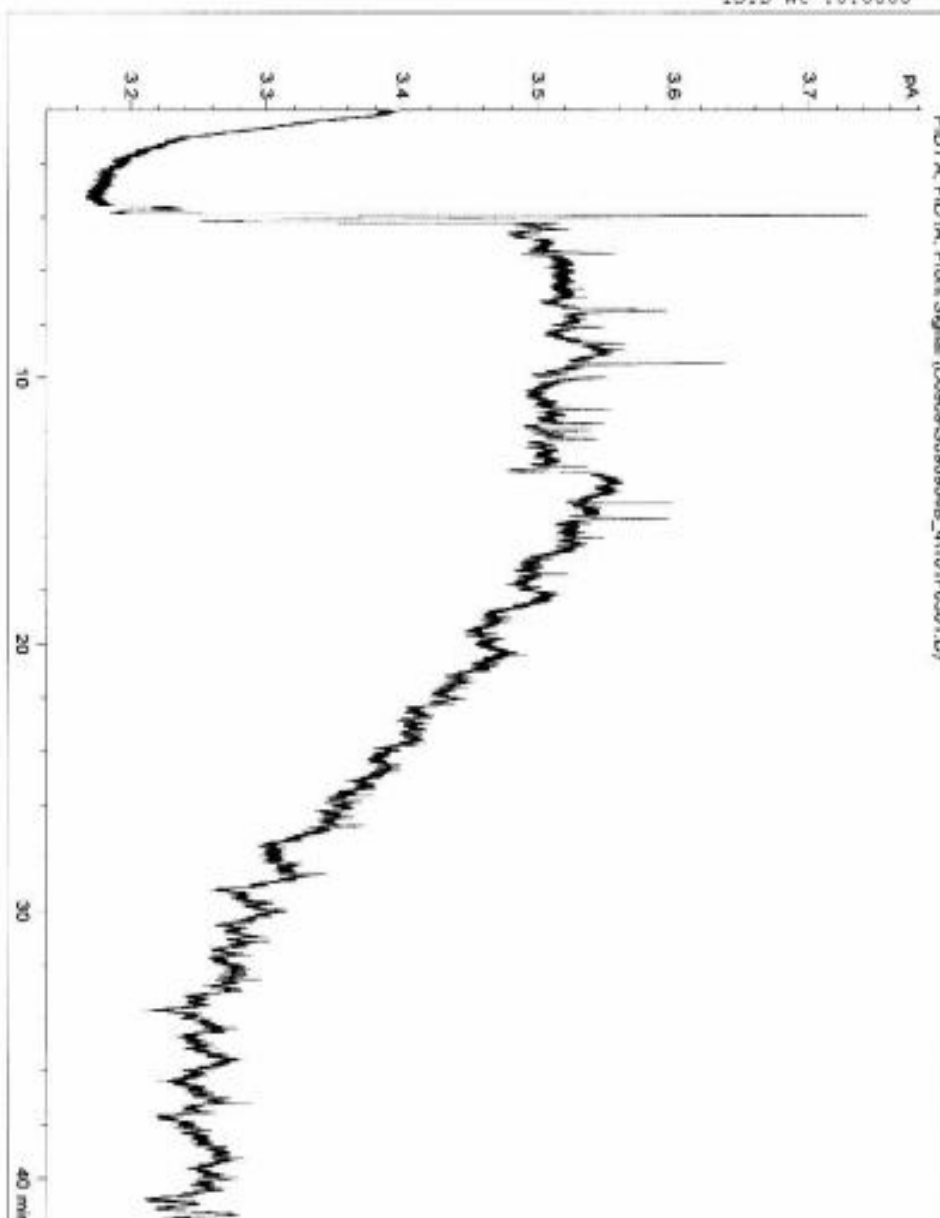
Data file name :C:\CHEM32\1\DATA\D0909\S090902B 2009-09-02 17-31-05\ ->
Injection date :02. Sep. 2009 Location :Vial 103
Instrument :O-FID Seq. Line :1
Method name :C:\CHEM32\1\DATA\D0909\S090902B 2009-> Injection :2
Sample name :Be95se Inj Volume :1.0 µl
Operator :AC Sample D15 :1.0000
INFO : Sample Wt :0.0000
ISTD Wt :0.0000



Oxygenates Report O-FID analyzer

Virtalähde 10,71 → ei piikkiä

Data file name :C:\CHEM32\1\DATA\00909\0090904B_4\101F0301.D
 Injection date :04. Sep. 2009 Location :Vial 101
 Instrument :O-FID Seq. Line :3
 Method name :C:\CHEM32\1\METHODS\ALS IS.M Injection :1
 Nayte :Be95se Inj Volume :1.0 µl
 Analysoija :AC Sample D15 :1.0000
 INFO : Sample Wt :0.0000
 ISTD Wt :0.0000



Virtalähde ei toiminut
kunnolla, OA → paljon
piikkejä

Data file name : C:\CHEM32\1\DATA\00909\S090921A_28\101F0101.D

Injection date : 21. Sep. 2009

Location : Vial 101

Instrument : O-FID

Seq. Line : 1

Method name : C:\CHEM32\1\DATA\00909\S090921A_28\ -> Injection : 1

Sample name : 2131374 N23

Inj Volume : 1.0 µl

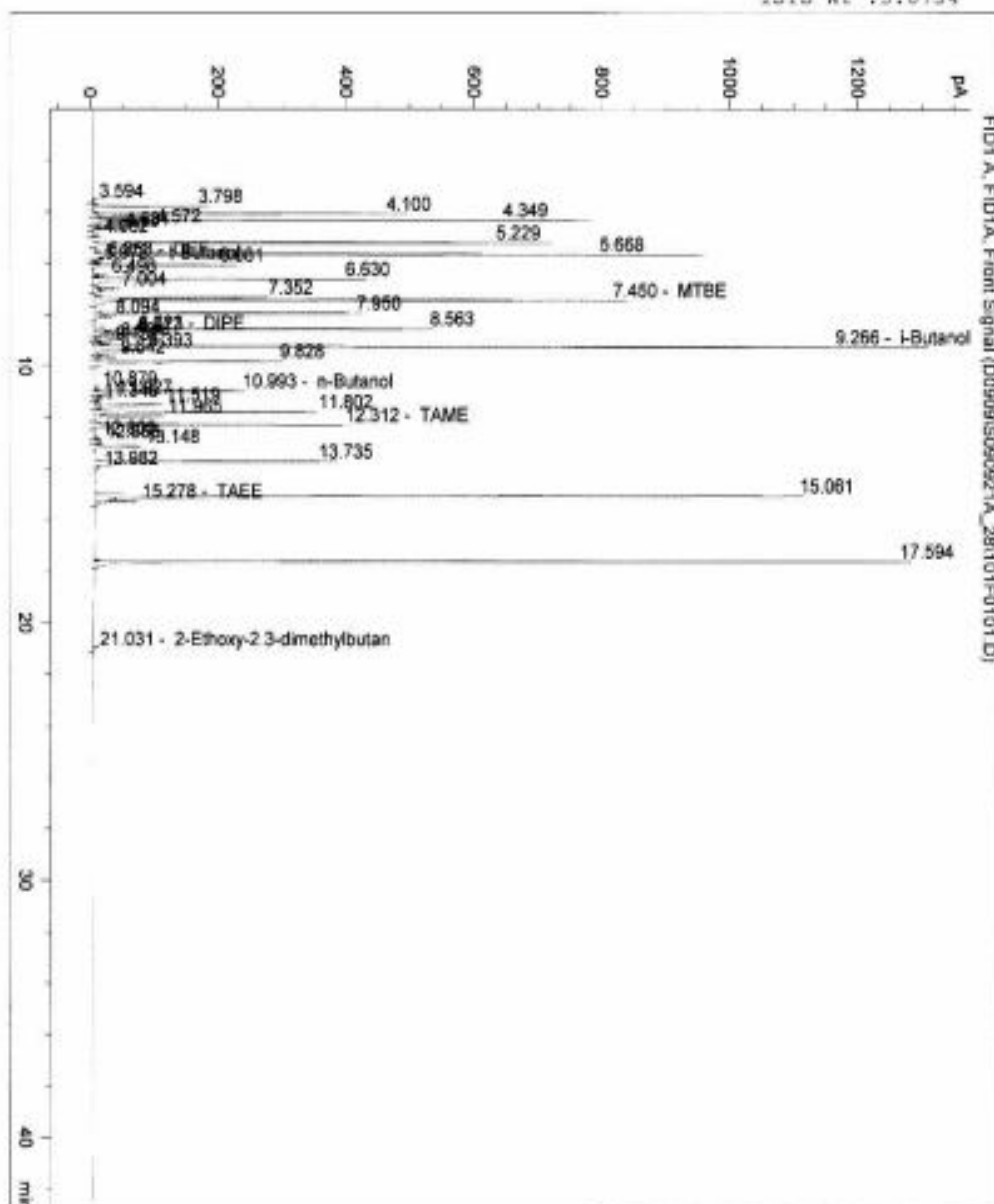
Operator : AC

Sample D15 : 0.7452

INFO :

Sample Wt : 0.0000

ISTD Wt : 5.0754



Oxygenates Report O-FID analyzer

normaali näyte
→ normaalit piikit

Data file name :C:\CHEM32\1\DATA\D0909\S090922A_31\107F0701.D
Injection date :22. Sep. 2009 Location :Vial 107
Instrument :O-FID Seq. Line :7
Method name :C:\CHEM32\1\DATA\D0909\S090922A_31\ -> Injection :1
Sample name :N23 2030703 Inj Volume :1.0 µl
Operator :AC Sample D15 :0.7476
INFO : Sample Wt :0.0000
ISTD Wt :4.6588

